

# Best Available Copy

PCT/JP2004/011848

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

19.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 8月21日

出願番号  
Application Number: 特願2003-297165

[ST. 10/C]: [JP2003-297165]

REC'D 07 OCT 2004

WIPO PCT

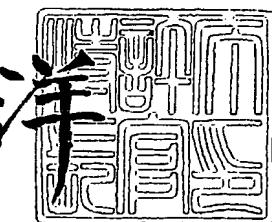
出願人  
Applicant(s): 旭化成ケミカルズ株式会社

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

八 月 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 X1031057  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08G 59/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内  
【氏名】 宮崎 久遠  
【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内  
【氏名】 高橋 秀明  
【特許出願人】  
【識別番号】 000000033  
【氏名又は名称】 旭化成株式会社  
【代表者】 蝶田 史郎  
【代理人】  
【識別番号】 100103436  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 武井 英夫  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100068238  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 清水 猛  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100095902  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 伊藤 穂  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100108693  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 鳴井 義夫  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 033396  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9713923

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

(a) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物、(b) オルト位にt-ブチル基を有しない2核以上からなるフェノール、(c) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤を含有することを特徴とする感光性組成物。

【請求項2】

更に、(d) 水酸基を有するビニルエーテル化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載の感光性組成物。

【請求項3】

(b) 多核フェノールが、少なくとも一方のオルト位が無置換であるフェノール部位を分子中に少なくとも2つ以上有する多核フェノールであることを特徴とする請求項1または2に記載の感光性組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】感光性組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、エネルギー線の照射により極めて高速に硬化塗膜を形成することができ、且つそれにより形成された塗膜は、樹脂、金属、ガラスといった様々な基材に対し良好な密着性を有し、加工性、表面硬度等にも優れるため、塗料、インキ、インクジェット記録方式用インクなどの被覆剤として有用な感光性組成物に関する。また、エッチングレジストのように薄膜で使用される一時レジストの他、比較的厚膜で使用されるプリント配線板用のソルダーレジスト、化学メッキレジストなどの永久レジストとしても使用することができる画像形成用としても有用な感光性組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

紫外線等の（光）エネルギー線を用いた硬化システムは、生産性の向上や近年の環境問題を解決する上で有力な方法となっている。現在の光硬化システムの主流は、（メタ）アクリレート系材料を使用したラジカル硬化系であるが、エポキシやビニルエーテル、オキセタン等の材料を使用したカチオン硬化系材料は、（a）酸素による硬化阻害を受け難いため、表面および薄膜硬化性に優れる、（b）硬化収縮が小さく、幅広い基材に対し良好な接着性を有する、（c）活性種の寿命が長く光照射後も硬化が徐々に進むことから（暗反応）残モノマー量を低く抑えることが可能である等、ラジカル硬化系に比べ優れた特長を有することから、近年、塗料、接着剤、ディスプレー用シール剤、印刷インキ、立体造形、シリコーン系剥離紙、フォトレジスト、電子部品用封止剤等への応用が検討されている（例えば、非特許文献1参照）。

【0003】

光カチオン硬化で主に用いられる化合物としてエポキシ化合物が挙げられ、中でもとりわけ反応性に富む脂環式エポキシ化合物が多用される（特許文献1参照）。このものは、空气中においても酸素による硬化阻害を起こさないことからラジカル系に比べても優れた表面硬化性を有するが、重合の進行に伴い反応率が低下し内部の硬化性が不十分となり、十分な硬化物性が得られないと言う問題がある。また、熱硬化で広く用いられているグリシジル型エポキシを光カチオン硬化に用いた場合、反応性が不十分であり、安全性上問題があるSbF<sub>6</sub>等の特殊な開始剤や、熱硬化を併用する等の方法を用いなければならない。これに対し、オキセタン化合物は光カチオン重合において、単独での開始反応は遅いものの成長反応速度は速い為、前記脂環式エポキシ化合物と併用することにより重合速度が著しく向上することが知られている。しかし、この場合でも光硬化性は従来のラジカル系と比較すると未だ十分とは言えず、さらなる高感度化が必要である。

【0004】

この他、ビニルエーテル化合物が高いカチオン重合性を有することが知られているが、単独重合で得られた硬化膜は前記エポキシやオキセタンに比べ硬化収縮が大きく、基材との接着性が低下するという問題がある。そこで前記脂環式エポキシ化合物にビニルエーテル化合物を併用することにより、エポキシ化合物の重合性を高め、且つ接着性を保持しようとする試みが数多くなされている（例えば、特許文献2および3参照）。さらに、この組合せからなる組成物を特定の用途、例えば立体リソグラフィー用組成物（特許文献4参照）や、光ディスク用オーバーコート剤（特許文献5参照）、インクジェット記録方式用紫外線硬化性組成物（特許文献6参照）として使用する試みがなされている。しかし、このように単にエポキシ化合物にビニルエーテル化合物を併用した組成物では、確かにエポキシ化合物の反応性は若干向上できるが、ビニルエーテル化合物の反応性が大きく低下し、結果として十分な硬化膜物性を得ることができない。これを改良する目的で上記試みでは（特許文献4、5参照）、ビニルエーテル化合物として多官能のものを用いているが、その効果は未だ不十分である。

【0005】

一方、エポキシ化合物から成るカチオン系組成物に、脂肪族系多価アルコールを用いて硬化性を高める試みがなされているが（特許文献7、8参照）、この場合硬化性は向上するもののその効果は十分ではなく、また用いる多価アルコールの量が増えるに従い硬化膜が脆くなるという問題点がある。またこれとは別の観点から、不安定な開始剤を含むカチオン系組成物に安定剤としてラジカル禁止剤、または酸化防止剤としてフェノール化合物を添加し、安定性を改良することで長期の保存を可能にする方法が開示されている（特許文献9参照）。

#### 【0006】

- 【特許文献1】米国特許第3794576号明細書
- 【特許文献2】特開平06-298911号公報
- 【特許文献3】特開平09-328634号公報
- 【特許文献4】特許第2667934号公報
- 【特許文献5】特開平04-120182号公報
- 【特許文献6】特開平09-183928号公報
- 【特許文献7】特許第1266325号公報
- 【特許文献8】特表2001-527143号公報
- 【特許文献9】特開2002-069269号公報

【非特許文献1】角岡正弘、他著「カチオン硬化技術の工業展開」 MATERIAL STAGE、技術情報協会、2002年5月10日、第2巻、第2号、P. 39-92

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

本発明は、樹脂、金属、ガラスといった様々な基材に対し良好な密着性を有し、また空気中での光照射においても低エネルギーで優れた硬化性（表面硬化性、内部硬化性）を発現する高感度な感光性組成物を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

本発明者等は、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のエポキシ化合物と多核フェノール、および光カチオン重合開始剤から成る感光性組成物、さらにはこれに水酸基を有するビニルエーテル化合物を含有させた感光性組成物が上記課題を解決できることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、（a）1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物、（b）オルト位にt-アブチル基を有しない2核以上からなる多核フェノール、（c）エネルギー線感受性カチオン重合開始剤を含有することを特徴とする感光性組成物、さらには（d）水酸基を有するビニルエーテル化合物を含有することを特徴とする感光性組成物を提供するものである。

#### 【発明の効果】

#### 【0009】

本発明の感光性組成物は、これまでのエポキシ化合物からなる感光性組成物同様、優れた接着性を保持し、且つ光カチオン重合性能を飛躍的に向上することが可能であることから、塗料、インキ等において従来接着性に課題があった基材に対しても高い生産性により良質な被膜を形成することが可能となる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0010】

本発明について、以下具体的に説明する。

本発明における（a）1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物としては、この要件を満たすエポキシ化合物であれば特に制限はなく、グリシジルエーテル型エポキシ化合物、脂環エポキシ化合物等が挙げられる。

グリシジルエーテル型エポキシ化合物の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ

化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加体のジクリシジルエーテル、ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加体のジクリシジルエーテル、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加体のジクリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジ及び／又はトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリ及び／又はテトラグリシジルエーテル、ソルビトールヘプタ及び／又はヘキサグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル等を挙げることができる。

### 【0011】

脂環エポキシ化合物の具体例としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ)シクロヘキサンメタージオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロヘキサンカルボキシレート、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ-2-エチルヘキシル等が挙げられ、2官能脂環式エポキシ化合物としてはセロキサイド2021、2080(ダイセル化学工業社製)、多官能脂環式エポキシ化合物としてはエポリードGT300、GT400(ダイセル化学工業社製)等を用いることができる。

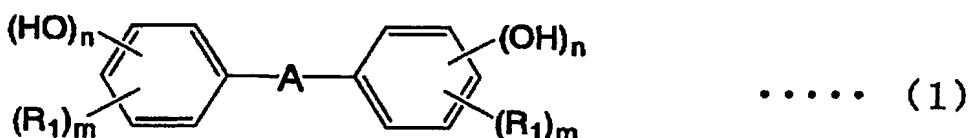
### 【0012】

本発明で用いられる(b)多核フェノールは、オルト位にt-オクチル基を有しない2核以上からなるフェノール化合物であり、分子内にフェノール部位を2個以上有する構造を持ち、ヒンダードフェノール等、一般にラジカル禁止剤や酸化防止剤と呼ばれるフェノール化合物はこれには含まれない。すなわち、本発明の感光性組成物に用いられる多核フェノールは、該フェノール性水酸基が直接光硬化反応に関与するため、反応の阻害因子となる置換基がフェノール性水酸基のオルト位に置換したものは好ましくなく、少なくとも一方のオルト位が無置換であるフェノール部位を、分子中に少なくとも2つ以上有することが必要である。

### 【0013】

このような多核フェノールのうち2核フェノールとしては、例えば下記式(1)で示される化合物等が挙げられる。

#### 【化1】



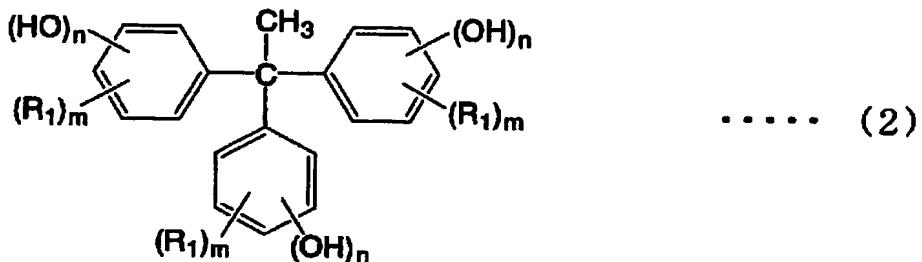
(式中、Aはメチレン基、スルホニル基、エーテル基、カルボニル基、イソプロピリデン基、エチリデン基、エチルプロピリデン基、1-メチルプロピリデン基、2-メチルプロピリデン基、フェニルエチリデン基、フェニルメチレン基、シクロヘキシリデン基、シクロヘキシリデン基から選ばれた基であり、R<sub>1</sub>は炭素数1～3のアルキル基およびアルコキシ基から選ばれた基であり互いに同一でも異なっていてもよい。また、mは0～3の整

数であり、異なるベンゼン環の間で互いに同一でも異なっていてもよく、 $m$ が2または3の場合、複数個の $R_1$ は互いに同一でも異なっていてもよく、 $n$ は1～3の整数であり、異なるベンゼン環の間で同一でも異なっていてもよい。但し、各々のベンゼン環に結合した水酸基の両オルト位のうちに少なくとも一方は無置換である。)

## 【0014】

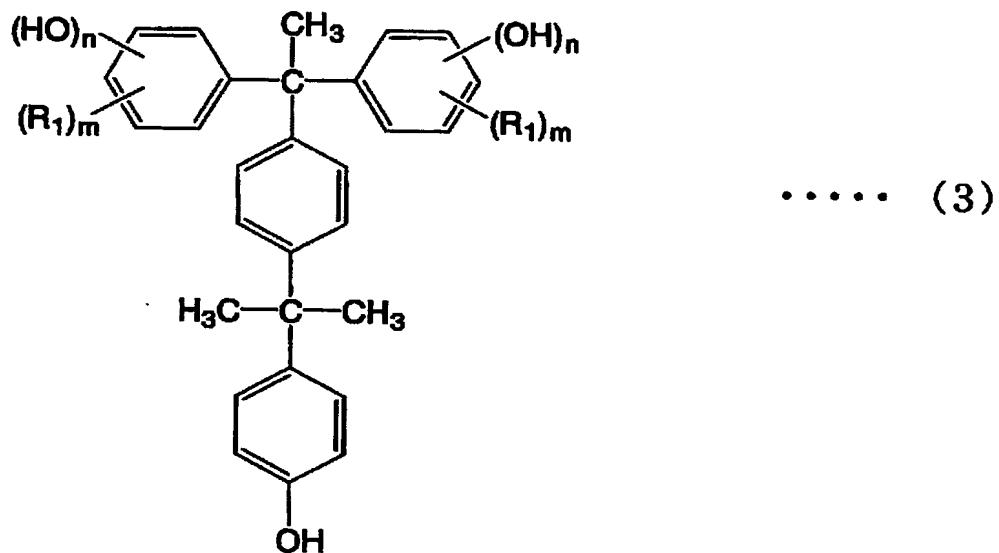
3核フェノールとしては、例えば下記式(2)、式(3)、式(4)、および式(5)で示される化合物等などを挙げることができる。

## 【化2】



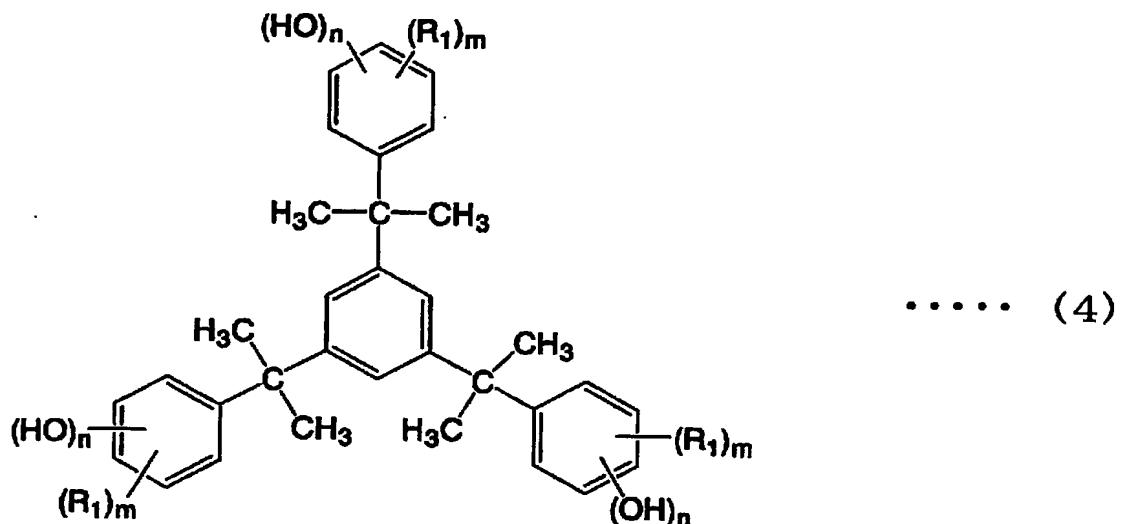
## 【0015】

## 【化3】



## 【0016】

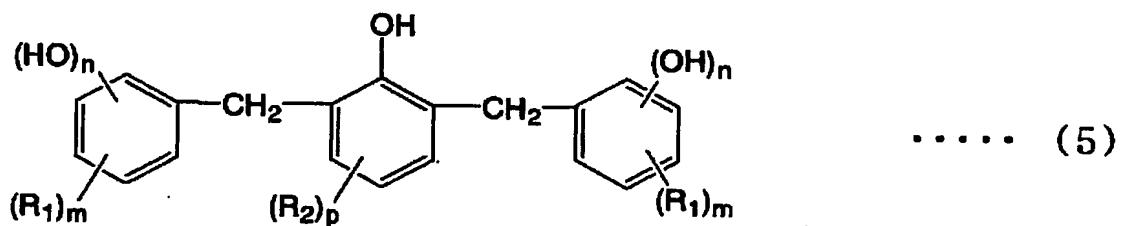
【化4】



(式中、R<sub>1</sub> は炭素数1～3のアルキル基およびアルコキシ基から選ばれた基であり互いに同一でも異なっていてもよく、mは0～3の整数であり、異なるベンゼン環の間で互いに同一でも異なっていてもよく、mが2または3の場合、複数個のR<sub>1</sub> は互いに同一でも異なっていてもよく、nは1～3の整数であり、異なるベンゼン環の間で互いに同一でも異なっていてもよい。但し、各々のベンゼン環に結合した水酸基の両オルト位のうちに少なくとも一方は無置換である。)

【0017】

【化5】

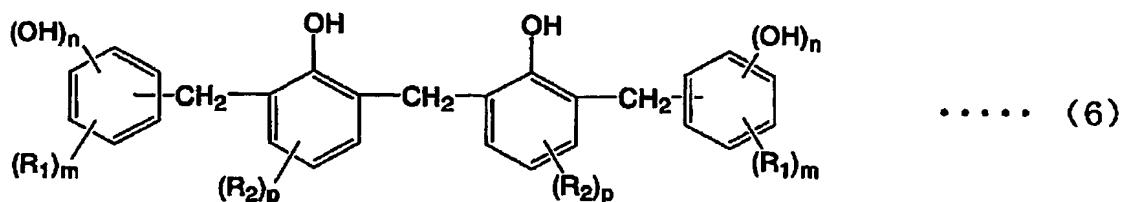


(式中、R<sub>1</sub> は炭素数1～3のアルキル基およびアルコキシ基から選ばれた基であり互いに同一でも異なっていてもよく、R<sub>2</sub> は炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数7～14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、mは0～3の整数であり、異なるベンゼン環の間で互いに同一でも異なっていてもよく、mが2または3の場合、複数個のR<sub>1</sub> は互いに同一でも異なっていてもよく、nは1～3の整数であり、異なるベンゼン環の間で互いに同一でも異なっていてもよく、pは0～3の整数であり、pが2または3の場合、複数個のR<sub>2</sub> は互いに同一でも異なっていてもよい。)

【0018】

さらに4核以上のフェノールとしては、例えば下記式(6)、式(7)、および式(8)で示される化合物等を挙げることができる。

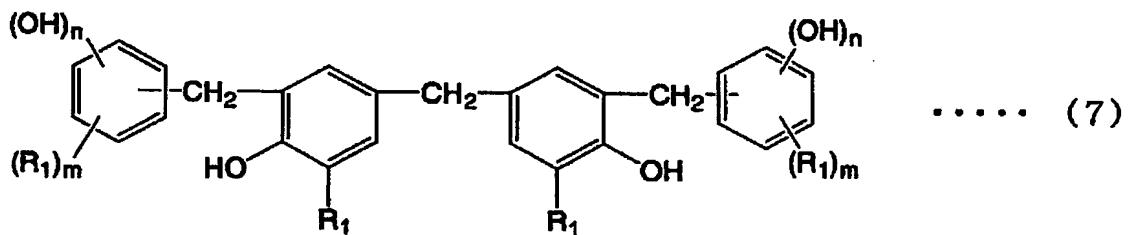
【化6】



(式中、R<sub>1</sub> は炭素数1～3のアルキル基およびアルコキシ基から選ばれた基であり互いに同一でも異なっていてもよく、R<sub>2</sub> は炭素数1～18のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数7～14のアラルキル基およびアリール基からなる群から選ばれた基であり、mは0～3の整数であり、異なるベンゼン環の間で互いに同一でも異なっていてもよく、mが2または3の場合、複数個のR<sub>1</sub> は互いに同一でも異なっていてもよく、nは1～3の整数であり、異なるベンゼン環の間で互いに同一でも異なっていてもよく、pは0～3の整数であり、pが2または3の場合、複数個のR<sub>2</sub> は互いに同一でも異なっていてもよい。)

【0019】

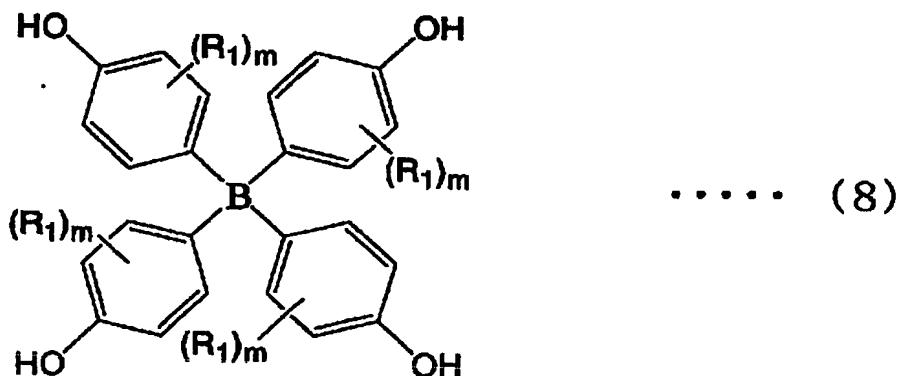
【化7】



(式中、R<sub>1</sub> は炭素数1～3のアルキル基およびアルコキシ基から選ばれた基であり互いに同一でも異なっていてもよく、mは0～3の整数であり、異なるベンゼン環の間で互いに同一でも異なっていてもよく、mが2または3の場合、複数個のR<sub>1</sub> は互いに同一でも異なっていてもよく、nは1～3の整数であり、異なるベンゼン環の間で互いに同一でも異なっていてもよい。)

【0020】

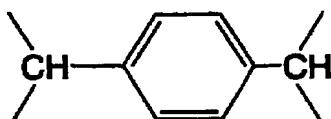
【化8】



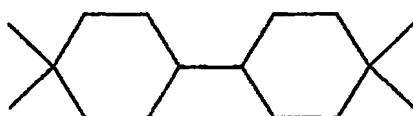
【0021】

(式中、Bは

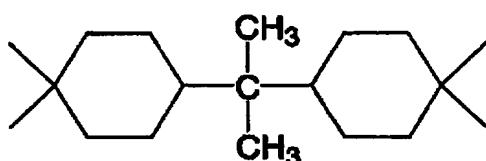
【化9】



【化10】



【化11】



から選ばれた基であり、 $R_1$  は炭素数1～3のアルキル基、およびアルコキシ基から選ばれた基であり、互いに同一でも異なっていてもよく、 $m$ は0～3の整数であり、異なるベンゼン環の間で互いに同一でも異なっていてもよい。)

このうち、硬化性の点から3ないし4核以上のフェノール性化合物が好ましく用いられる。

【0022】

本発明で使用する(c)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤とは、エネルギー線照射によりカチオン重合を開始させる物質を放出することが可能な化合物であり、特に好ましいものとしては照射によりルイス酸を放出するオニウム塩である。このようなものとしては、ルイス酸のジアゾニウム塩、ルイス酸のヨードニウム塩、ルイス酸のスルホニウム塩等が挙げられ、これらはカチオン部分がそれぞれ芳香属ジアゾニウム、芳香属ヨードニウム、芳香属スルホニウムであり、アニオン部分が $B F_4^-$ 、 $P F_6^-$ 、 $S b F_6^-$ 、 $[B X_4]^-$ （ただし、Xは少なくとも2つ以上のフッ素又はトリフルオロメチル基で置換されたフェニル基）等により構成されたオニウム塩である。

【0023】

具体的には四フッ化ホウ素のフェニルジアゾニウム塩、六フッ化リンのジフェニルヨードニウム塩、六フッ化アンチモンのジフェニルヨードニウム塩、六フッ化ヒ素のトリ－4－メチルフェニルスルホニウム塩、四フッ化アンチモンのトリ－4－メチルフェニルスルホニウム塩、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素のジフェニルヨードニウム塩、アセチルアセトンアルミニウム塩とオルトニトロベンジルシリルエーテル混合体、フェニルチオピリジウム塩、六フッ化リンアレン－鉄錯体等を挙げることができ、CD-1012（商品名：SARTOMER社製）、PCI-019、PCI-021（商品名：日本化薬社製）、オプトマーSP-150、オプトマーSP-170（商品名：旭電化社製）、UVI-6990（商品名：ダウケミカル社製）、TEPBI-S（商品名：日本触媒社製）等を用いることができる。

本発明のエネルギー線感受性カチオン重合開始剤には、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル、チオキサントン、アントラセン等の光増感剤を併用することもできる。

【0024】

本発明においては、上記(a)1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物、(b)オルト位にt-アーピル基を有しない多核フェノール、(c)エネルギー線感

受性カチオン重合開始剤から成る感光性組成物に対し、(d) 水酸基を有するビニルエーテル化合物を含有させることにより硬化性をさらに高めることができる。ここで用いられるビニルエーテルは、分子中に少なくとも1つ以上の水酸基を有することが特徴であり、通常用いられる水酸基を含有しない2官能以上の多官能ビニルエーテルを併用し硬化性を高めることとは意味合いを異にする。すなわち、前記多核フェノールと同様、水酸基を光硬化反応に直性関与させることが重要であり、それと共にビニルエーテルによる光カチオン重合を協奏的に進めることでこれまで以上に優れた硬化性が発現できたものと考えている。

#### 【0025】

ここで用いられる水酸基を有するビニルエーテル化合物としては、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールモノビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、ネオペンチルグリコールモノビニルエーテル、グリセロールジビニルエーテル、グリセロールモノビニルエーテル、トリメチロールプロパンジビニルエーテル、トリメチロールプロパンモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、テトラエチレングリコールモノビニルエーテル、シクロヘキサンジオールモノビニルエーテル、トリシクロデカンジオールモノビニルエーテル、トリシクロデカンジメタノールモノビニルエーテル等を挙げることができる。これらのうち、水酸基を有する多官能のビニルエーテルを用いる方がより高い硬化性が得られため有利であるが、化合物の入手性が必ずしも良くない為、入手が容易な単官能の水酸基含有ビニルエーテルを用いても、本発明の感光性組成物においては十分高い硬化性を得ることができる。

#### 【0026】

また、本発明の感光性組成物には、従来一般に用いられている水酸基を含有しない多官能ビニルエーテルを併用することも可能である。これらのものとしては、例えばエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、グリセロールトリビニルエーテル等を挙げることができる。

この他、硬化性や硬化時の膜物性に悪影響を及ぼさない程度にカチオン重合性を示す他の化合物を添加することができる。これらの化合物としては、例えば前記以外の低分子量のエポキシ化合物は希釗剤として用いることでき、またオキセタン等の環状エーテル化合物や環状ラクトン化合物、環状ラクトン化合物、環状アセタール化合物、環状チオエーテル化合物、スピロオルソエステル化合物、等が挙げられる。また従来用いられる、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールを、硬化性を損なわない範囲で用いることもできる。

#### 【0027】

本発明の感光性組成物には、さらに必要に応じて(メタ)アクリレートモノマー類やオリゴマー類、および光ラジカル開始剤、染料、顔料等の着色剤、消泡剤、レベリング剤、重合禁止剤、ワックス類酸化防止剤、非反応性ポリマー、シランカップリング剤、光安定剤、帯電防止剤、スリップ剤等を添加することもできる。

次に、本発明における(a)1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物、(b)オルト位にt-アブチル基を有しない多核フェノール、(c)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤、(d)水酸基を有するビニルエーテル化合物の組成割合について説明する。なお、以下に示される部はすべて重量部を表す。

#### 【0028】

まず(a)1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物、(b)オルト位にt-アブチル基を有しない多核フェノール、および(c)エネルギー線感受性カチオン重合開始剤からなる感光性組成物の場合、組成物中におけるフェノール性水酸基の官能基濃度(多価フェノール化合物のモル数×1分子中の水酸基数と定義する)は、エポキシ基

の官能基濃度（エポキシ化合物のモル数×1分子中のエポキシ基の数と定義する）以下である。これは、エポキシ基に比べフェノール性水酸基が過剰に存在すると、硬化が不十分となるだけでなく、硬化後の膜の親水性が高くなり過ぎ耐水性が不足する為であり、配合割合としてはそれぞれの化合物の分子量にもよるが、一般に（a）1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物40～99.9部に対し、（b）オルト位にt-ブチル基を有しない多核フェノール0.1～6.0部が好ましく、さらに好ましくは（a）1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物60～99.5部に対し、（b）オルト位にt-ブチル基を有しない多核フェノールが0.5～4.0部である。

### 【0029】

上記感光性組成物がさらに、（d）水酸基を有するビニルエーテル化合物を含有する場合、該組成物中における水酸基含有ビニルエーテル化合物由来の水酸基の官能基濃度にフェノール性水酸基の官能基濃度を加えた値は、エポキシ基の官能基濃度以下である。これ以上になると、前記と同様の理由から硬化性の低下や硬化膜特性の低下が起こる。配合割合としては、それぞれの化合物の分子量にもよるが、一般に（a）1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物40～99部に対し、（b）オルト位にt-ブチル基を有しない多核フェノールと（d）水酸基を有するビニルエーテル化合物を合わせたものが1～6.0部であることが好ましい。このうち、（b）オルト位にt-ブチル基を有しない多核フェノールと（d）水酸基を有するビニルエーテル化合物の配合割合は、両者の合計を100部とした時、（b）オルト位にt-ブチル基を有しない多核フェノールが1～9.9部に対し、（d）水酸基を有するビニルエーテル化合物が1～9.9部である。

本発明の感光性組成物における（c）エネルギー線感受性カチオン重合開始剤の含有量は、前記（a）+（b）を100部、もしくは（a）+（b）+（d）を100部とした場合、0.1～1.0部が好ましく、さらに好ましくは0.2～5重量部である。1.0部より多い場合、高価な開始剤を過剰に使用することになることから経済的に望ましくないだけでなく、光線透過率が低下し膜底部の硬化が不足し好ましくない。また0.1部より少ない場合、エネルギー線照射により発生する活性カチオン物質の量が不足し、十分な硬化性が得られなくなる。

### 【実施例】

#### 【0030】

本発明を実施例などに基づいて更に具体的に説明する。例中の「部」は重量部を、%は重量%を意味する。

なお、感光性組成物の光硬化性および硬化膜の特性評価は、以下の方法で行った。

#### ＜光硬化性および硬化膜の特性評価＞

・タックフリー露光量：露光後被膜を指触観察し、表面硬化に必要な最少露光量を求めた。

・耐水性：タックフリー露光量で硬化した被膜を、室温24時間水中に浸漬した後、表面状態を目視にて観察した。

・接着性：各基材上に形成された硬化膜に対し基盤目テープ剥離試験を行い、残存率の測定を行った。

#### 【0031】

#### 【実施例1】

（a）1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート100部、（b）オルト位にt-ブチル基を有しない2核以上からなる多核フェノールとして、4核フェノールであるMTPC（本州化学工業社製）6部、（c）エネルギー線感受性カチオン重合開始剤としてヨードニウム塩型のTEPBI-S（商品名：日本触媒社製）2部を十分混合することにより感光性組成物を得た。これをガラス、アルミニウム、OPPフィルム、PETの各基材上にバーコーターを用い膜厚4μmになるように塗工した後、400W高圧水銀灯露光機（セン特殊光源（株）製）で露光し、塗膜の光硬化性および硬化膜特性の評価を行った。結果を表1に示す。

## [実施例 2]

実施例 1 で得られた感光性組成物に対し、さらに (d) 水酸基を有するビニルエーテル化合物として、ヒドロキシエチルビニルエーテル 14 部を添加することにより感光性組成物を得た。以下、実施例 1 と全く同様にして、該感光性組成物を各基材上に塗布、露光することにより、光硬化性および硬化膜特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 【0032】

## [実施例 3]

(c) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤として TEPBI-S 2 部の代わりに、スルホニウム塩型である UVI-6990 (約 50% プロピレンカーボネート溶液: ダウケミカル社製) 4 部を用い、さらにヒドロキシビニルエーテル 14 部の代わりに 4-ヒドロキシブチルビニルエーテル 18 部を用いる以外は、実施例 2 と全く同様にして感光性組成物を調整し、該組成物の光硬化性および硬化膜特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

## [実施例 4]

実施例 3 で得られた感光性組成物に、さらにブタンジオールジビニルエーテル 9 部を添加することにより感光性組成物を得た。以下、実施例 3 と全く同様にして、該感光性組成物を各基材上に塗布、露光することにより、光硬化性および硬化膜の特性評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 【0033】

## [比較例 1]

(a) 1 分子中に少なくとも 2 個以上のエポキシ基を有する化合物として、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート 100 部、(d) 水酸基を有するビニルエーテル化合物として、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル 18 部、(c) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤として UVI-6990 を 4 部からなる感光性組成物を得た (実施例 3 の組成から (b) 多核フェノール性化合物を除いた組成に相当)。以下、前記実施例 1 と同様にして、該感光性組成物を各基材上に塗布、露光することにより、光硬化性および硬化膜特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

## [比較例 2]

(b) オルト位に t-ブチル基を有しない 2 核以上からなる多核フェノールとして MTPC を 6 部用いる代わりに、4 核フェノールでオルト位に t-ブチル基を有する酸化防止剤であるテトラキス- [メチレン-3-(3', 5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン 9 部を用いる以外は、実施例 1 と全く同様にして感光性組成物を調整し、該組成物の光硬化性および硬化膜特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 【0034】

## [比較例 3]

(b) オルト位に t-ブチル基を有しない 2 核以上からなる多核フェノールとして MTPC を 6 部用いる代わりに、多価アルコールとしてペンタエリスリトール 6 部を用いる以外は実施例 2 と全く同様にして感光性組成物を調整し、該組成物の光硬化性および硬化膜の特性評価を行った。結果を表 1 に示す。

## [比較例 4]

(a) 1 分子中に少なくとも 2 個以上のエポキシ基を有する化合物として、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートを 100 部、(c) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤として UVI-6990 を 4 部、および水酸基を有しないビニルエーテル化合物としてブタンジオールジビニルエーテル 40 部からなる感光性組成物を調整し、該組成物の光硬化性および硬化膜特性の評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 【0035】

以上の実施例の結果から、本発明の感光性組成物はタックフリー露光量に示されるよう

に、僅かな露光エネルギーで塗膜表面を硬化させることができ、且つ耐水性も良好であることから被膜内部の硬化も十分に進行していることが分る。さらには、ガラス、金属、樹脂等の各種基材に対しても良好な濡れ性および接着性を示すことから、優れた光硬化性と接着性を併せ持った材料であることが分る。これに対し、比較例に示されるようにエポキシ材料にビニルエーテル化合物（多官能体：比較例4、水酸基含有体：比較例1）を組み合わせた従来公知の系では、塗膜表面の硬化において高い露光量が必要であるだけでなく、耐水性評価で表面の荒れ・白化現象が見られたことから被膜内部の硬化が不十分であることが分る。また、本発明に用いられるフェノールに代え、フェノール性水酸基のオルト位にt-ブチル基を有する酸化防止剤を用いた場合（比較例2）、光硬化性を高める効果は得られないことが分る。さらには、光カチオン硬化系の場合、多価アルコールの併用が感度向上に有効であることが知られているが、高い硬化性を得ることが目的である本発明においては不十分であることが分る（比較例3）。

## 【0036】

【表1】

表 1

No.	タックフリー露光量	耐水性	接着性
実施例1	30 mJ/cm <sup>2</sup>	良好	100/100
実施例2	< 20 mJ/cm <sup>2</sup>	良好	100/100
実施例3	30 mJ/cm <sup>2</sup>	良好	100/100
実施例4	< 20 mJ/cm <sup>2</sup>	良好	100/100
比較例1	100 mJ/cm <sup>2</sup>	良好	OPP濡れ性不良 その他100/100
比較例2	80 mJ/cm <sup>2</sup>	表面荒れ・白化	OPP濡れ性不良 その他100/100
比較例3	60 mJ/cm <sup>2</sup>	表面荒れ・白化	100/100
比較例4	100 mJ/cm <sup>2</sup>	表面荒れ・白化	OPP濡れ性不良 その他100/100

## 【産業上の利用可能性】

## 【0037】

本発明の感光性組成物は、優れた光硬化性と接着性を併せ持つことから、塗料、接着剤、ディスプレー用シール剤、印刷インキ、インクジェット記録方式用インク、立体造形、シリコーン系剥離紙、フォトレジスト、電子部品用封止剤等の分野で好適に利用できる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 各種基材に対し良好な密着性を有し、また空気中での光照射においても低エネルギーで優れた硬化性（表面硬化性、内部硬化性）を発現する高感度な感光性組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する化合物、(b) オルト位にt-ブチル基を有しない2核以上からなるフェノール、(c) エネルギー線感受性カチオン重合開始剤を含有することを特徴とする感光性組成物、さらには(d) 水酸基を有するビニルエーテル化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-297165
受付番号	50301375499
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 8月22日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成15年 8月21日
-------	-------------

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）  
【提出日】 平成15年10月 7日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-297165  
【承継人】  
【識別番号】 303046314  
【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社  
【代表者】 藤原 健嗣  
【提出物件の目録】  
【物件名】 商業登記簿謄本 1  
【援用の表示】 平成03年特許願第046654号  
【物件名】 承継証明書 1  
【援用の表示】 平成03年特許願第046654号

特願 2003-297165

出願人履歴情報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 名称変更

住所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
氏名 旭化成株式会社

特願 2003-297165

ページ： 2/E

出願人履歴情報

識別番号

[303046314]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所

氏名

2003年 8月20日

新規登録

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

旭化成ケミカルズ株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**